

Handwritten notes and signatures in the top left corner, including the number 564/52 and various scribbles.

EXAMINER'S COPY

DEUTSCHES REICH

Div. 6



AUSGEGEBEN AM
5. MAI 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 523 437

KLASSE 12q GRUPPE 32

I 36559 IVa/12q

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 2. April 1931

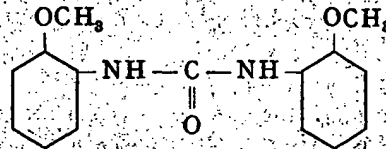
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor- und 5-Brom-2-amino-1-alkyloxy- und 1-aralkyloxybenzolen

Zusatz zum Patent 511 468

Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Dezember 1928 ab
Das Hauptpatent hat angefangen am 18. Januar 1928.

Durch das Hauptpatent 511 468 ist ein Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol geschützt, welches darin besteht, daß man den symmetrischen Dimethoxydiphenylharnstoff folgender Formel:



10

der Chlorierung unterwirft und das Chlorierungsprodukt aufspaltet. Überraschend war, daß entgegen den bisherigen Erfahrungen bei der Chlorierung von acyliertem 2-Amino-1-methoxybenzol das Chlor hier fast ausschließlich in die beiden p-Stellungen zu den beiden Iminogruppen des Dimethoxydiphenylharnstoffs eintritt.

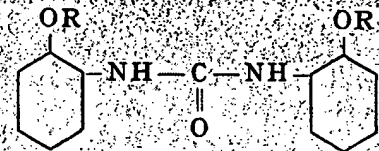
Es wurde nun weiter gefunden, daß nicht nur bei der Chlorierung des in der Hauptpatentschrift beschriebenen o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoffs Substitution in den beiden p-Stellungen zu den Iminogruppen erfolgt, sondern daß allgemein bei der Einwirkung einer zur Einführung von zwei Chlor- oder Bromatomen erforderlichen Menge Chlor oder Brom oder eines Mittels, das aromatische

15

20

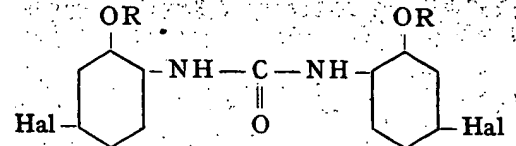
25

Kernwasserstoffatome durch diese Halogene zu substituieren vermag, auf einen symmetrischen o, o'-disubstituierten Diphenylharnstoff der folgenden allgemeinen Formel:



35

worin R Alkyl oder Aralkyl bedeutet, fast ausschließlich eine Dihalogenverbindung der folgenden allgemeinen Formel erhalten wird:



45

worin R Alkyl oder Aralkyl und Hal. Chlor oder Brom bedeutet.

Durch Aufspalten dieser Halogenierungsprodukte erhält man die bisher schwierig darstellbaren und zum Teil unbekanntenen 5-Chlor- (oder 5-Brom-) 2-amino-1-alkyloxy- und aralkyloxybenzole in guter Ausbeute.

Die als Ausgangsmaterialien benutzten symmetrischen o, o'-Dialkyloxy- und o, o'-

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Fitzky in Frankfurt a. M.-Höchst.

Handwritten initials 'CB' in the bottom left corner.

Diaralkoxydiphenylharnstoffe sind erhältlich durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Phosgen bei Anwesenheit eines säurebindenden Mittels. Die Halogenierungen können nach den verschiedensten Methoden ausgeführt werden, ohne daß sich das Ergebnis wesentlich ändert.

Die Chlorierung des symmetrischen o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoffs sowie die Aufspaltung der dabei erhaltenen Dichlorverbindung ist hier ausgenommen.

Beispiele

1. 140 Gewichtsteile o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoff werden in etwa 1000 Gewichtsteilen Tetrachloräthan verteilt. Man läßt nun bei 10 bis 30° unter Rühren 160 Gewichtsteile Brom eintropfen. Nach beendigter Bromierung treibt man das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Der zurückbleibende, in Wasser unlösliche Dibromdimethoxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235 bis 240° wird ohne Reinigung in einem geschlossenen Gefäß mit 700 Gewichtsteilen Ammoniak 10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man das rohe 5-Brom-2-amino-1-methoxybenzol ab und löst es in verdünnter Salzsäure. Das salzsaure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet. Das 5-Brom-2-amino-1-methoxybenzol schmilzt bei 60 bis 61°.

2. 150 Gewichtsteile o, o'-Diäthoxydiphenylharnstoff werden in 1000 Gewichtsteilen Tetrachloräthan verteilt. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid innerhalb 10 bis 20° zutropfen. Nach beendigter Chlorierung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Dichloräthoxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235 bis 240° wird ohne Reinigung nach Zufügen von 200 Gewichtsteilen 25%igem Ammoniak und 500 Gewichtsteilen Wasser in einem geschlossenen Gefäß 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das rohe 5-Chlor-2-amino-1-äthoxybenzol abgesaugt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsaure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet.

3. 178 Gewichtsteile o, o'-Dibutyloxydiphenylharnstoff werden in 1500 Gewichtsteilen Tetrachloräthan suspendiert. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid innerhalb 10 bis 30° zutropfen. Nach beendigter Chlorierung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Dichlordibutyloxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt etwa 120° mit 300 Gewichtsteilen 25%igem Ammoniak und 700 Gewichtsteilen Wasser 6 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das

Öl abgetrennt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsaure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet. Das 5-Chlor-2-amino-1-butyloxybenzol ist ein farbloses viskoses Öl, das bei 160° bei 12 mm Druck siedet.

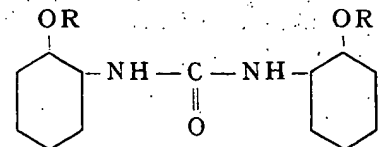
Den Dibutyloxydiphenylharnstoff kann man darstellen aus Phosgen und o-Aminophenylbutyläther, der letztere ist erhältlich aus o-Chlornitrobenzol und Butylalkohol bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels und nachfolgender Reduktion.

4. 212 Gewichtsteile o, o'-Dibenzoyloxydiphenylharnstoff werden in 4000 Gewichtsteilen Chlorbenzol gelöst. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid bei 20 bis 30° zutropfen. Nach beendigter Chlorierung wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben, der Dichloräthoxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 180 bis 190° ohne Reinigung mit 700 ccm 25%igem Ammoniak in einem geschlossenen Gefäß 7 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Öl abfiltriert und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsaure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet. Das 5-Chlor-2-amino-1-benzoyloxybenzol schmilzt bei 52°.

Den Dibenzoyloxydiphenylharnstoff kann man darstellen aus Phosgen und o-Aminophenylbenzyläther, den letzteren aus o-Nitrophenol und Benzylchlorid bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels und nachfolgender Reduktion.

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens gemäß Patent 511 468, dadurch gekennzeichnet, daß man einen o, o'-disubstituierten symmetrischen Diphenylharnstoff der folgenden Formel:



worin R Alkyl oder Aralkyl bedeutet, mit einer zur Einführung von zwei Chlor- oder Bromatomen erforderlichen Menge Chlor oder Brom oder eines Mittels, das aromatische Kernwasserstoffatome durch diese Halogene zu substituieren vermag, behandelt, wobei jedoch die Chlorierung des symmetrischen o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoffs ausgenommen ist und die Halogenierungsprodukte mit alkalisch wirkenden Mitteln aufspaltet.